

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-394695

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-394695 ]

出 願 人

Applicant(s):

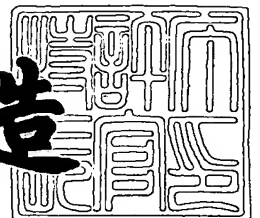
シャープ株式会社



2002年 1月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3117320

【書類名】 特許願

【整理番号】 01J04272

【提出日】 平成13年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明の名称】 多接合型薄膜太陽電池及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 山本 浩史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 和田 健司

【特許出願人】

    【識別番号】 000005049

    【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065248

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野河 信太郎

    【電話番号】 06-6365-0718

【先の出願に基づく優先権主張】

    【出願番号】 特願2001- 4575

    【出願日】 平成13年 1月12日

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014203

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003084

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多接合型薄膜太陽電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、少なくとも第 1 透明導電層、非晶質又は結晶質光電変換層、第 2 透明導電層及び結晶質光電変換層がこの順に積層され、

前記第 1 透明導電層の非晶質又は結晶質光電変換層側の表面及び前記第 2 透明導電層の結晶質光電変換層側の表面に、それぞれ、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 2】 基板の表面に、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されている請求項 1 に記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 3】 第 2 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差が、第 1 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸高低差よりも小さい請求項 1 又は 2 に記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 4】 第 1 及び／又は第 2 透明導電層表面に形成された穴の直径が 200 nm 以上、2000 nm 以下の範囲にあり、該穴の深さが 50 nm 以上、1200 nm 以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にある請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 5】 穴が形成された第 1 及び／又は第 2 透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にある請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 6】 第 1 及び／又は第 2 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 7】 第 1 透明導電層に隣接する光電変換層が、第 1 透明導電層の穴表面の凹凸の平均高低差の 1 倍以上、4 倍以下の膜厚で形成されてなる請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 8】 結晶質光電変換層が p i n 接合からなり、i 層の (220) X 線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と (111) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  が 5 以上である請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄

膜太陽電池。

【請求項 9】 第 1 透明導電層が、基板面に対して配向している請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 つに記載の多接合型薄膜太陽電池。

【請求項 1 0】 請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池を製造するに際し、基板及び／又は第 1 透明導電層及び／又は第 2 透明導電層の表面をエッチングすることにより、第 1 透明導電層及び第 2 透明導電層の表面に複数の穴を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池を製造するに際し、第 1 透明導電層及び／又は第 2 透明導電層を、その表面に穴が形成されるように成膜することにより、第 1 透明導電層及び第 2 透明導電層の表面に複数の穴を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は多接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関し、より詳細には高い光電変換効率を有する多接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

将来の需給が懸念され、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある石油等の化石燃料の代替エネルギー源として太陽電池が注目されている。

この太陽電池は光エネルギーを電力に変換する光電変換層に p n 接合を用いており、この p n 接合を構成する半導体として一般的にはシリコンが最もよく用いられている。

シリコンのなかでも、光電変換効率の点からは、単結晶シリコンを用いることが好ましい。しかし、原料供給や大面積化、低コスト化の問題がある。

【 0 0 0 3 】

一方、大面積化および低コスト化を実現するのに有利な材料としてアモルファスシリコンを光電変換層とした薄膜太陽電池も実用化されている。

さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定な光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面积化、低コスト化を兼ね備えた太陽電池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。特にアモルファスシリコンの場合と同様の化学的気相成長法（以下、CVD 法とする）による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽電池（以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする）が注目されている。

## 【 0 0 0 4 】

例えば、特開平 1 - 2 8 9 1 7 3 号公報に、アモルファスシリコンを活性層とした光電変換素子と、アモルファスシリコンと比較してエネルギーギャップの小さな多結晶シリコンを活性層とした光電変換素子とを積層して形成した多接合型薄膜太陽電池が提案されている。このような薄膜太陽電池は、アモルファスシリコンを活性層とした光電変換素子側から太陽光を入射する構成を採ることにより、太陽光エネルギーの利用を単接合型のものより効率的に行うことができるという利点がある。また、複数の光電変換素子を直列に接続することにより、高い開放電圧が得られ、活性層としてのアモルファスシリコン層を薄くできるため Staebler-Wronski 効果に起因する光電変換効率の経時劣化を抑制でき、アモルファスシリコン層と結晶質シリコン層とを同一の装置で製造できるという種々の利点があり、高効率化と低コスト化とを両立する手段として盛んに研究開発が行われている。

## 【 0 0 0 5 】

ところで、高効率な薄膜太陽電池を実現する上で重要な技術の 1 つに、光閉込効果がある。光閉込効果とは、光電変換層に接する透明導電層又は金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

## 【 0 0 0 6 】

例えば、特許第 1 6 8 1 1 8 3 号公報又は特許第 2 8 6 2 1 7 4 号公報には、ガラス基板上に形成した透明導電層の粒径や凹凸の大きさを規定して、効率の高い太陽電池用の基板を得ることが記載されている。

## 【 0 0 0 7 】

光閉込効果による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を低減する作用がある。これにより、特にアモルファスシリコン太陽電池の場合には光劣化を抑制することができる。また、光吸収特性のためにアモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍となる数 $\mu\text{m}$ オーダーもの厚さが必要とされる結晶質シリコン太陽電池の場合には、大幅に成膜時間を短縮化することができる。すなわち、光閉込によって、薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化、低コスト化の全てを向上させることが可能である。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、現在までのところ、精力的な研究開発が行われているにもかかわらず、結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。

## 【 0 0 0 9 】

H. Y a m a m o t oらは、P V S E C - 1 1, S a p p o r o, J a p a n, 1 9 9 9において、ガラス基板表面に微視的な凹凸を有する酸化錫を積層したAsahi-U基板上に、プラズマCVD法により微結晶シリコン層を形成した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長し、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることで、多量の欠陥が発生することを報告した。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となるため光電変換効率を著しく劣化させることとなる。

## 【 0 0 1 0 】

また、H. Y a m a m o t oらは、表面凹凸を有する酸化錫の上にさらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の程度を小さくした場合、酸化錫の場合と同様に酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長して異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかるが、それらの方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなることを同時に報告した。つまり、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するためには基板の表面凹凸をできるだけ小さくすればよいのは明らかである。

## 【 0 0 1 1 】

このように、表面凹凸をなくす又は小さくすることは、光閉込効果を向上させ

て効率の高い薄膜太陽電池を得る技術に対して相反する結果をもたらす。

【 0 0 1 2 】

また、特開平 1 0 - 1 1 7 0 0 6 号公報、特開平 1 0 - 2 9 4 4 8 1 号公報、特開平 1 1 - 2 1 4 7 2 8 号公報、特開平 1 1 - 2 6 6 0 2 7 号公報及び特開 2 0 0 0 - 5 8 8 9 2 号公報等には、表面を凹凸化した裏面電極上に結晶質シリコン層からなる光電変換層を有する下部光電変換素子が形成され、この結晶質シリコン層が基板表面に平行な ( 1 1 0 ) の優先結晶配向面を有する多接合型薄膜太陽電池が提案されている。しかし、これらの太陽電池はすべて光電変換素子側から光を入射するサブストレート型の素子構造であり、透明基板を用いて基板側から光を入射するスーパーストレート型の素子構造において、結晶質シリコン薄膜中の欠陥密度低減と光閉込効果とを両立させる好適な凹凸構造は見出されていない。

【 0 0 1 3 】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた結晶質半導体層を有する高効率な多接合型薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、基板上に、少なくとも第 1 透明導電層、非晶質又は結晶質光電変換層、第 2 透明導電層及び結晶質光電変換層がこの順に積層され、

前記第 1 透明導電層の非晶質又は結晶質光電変換層側の表面及び前記第 2 透明導電層の結晶質光電変換層側の表面に、それぞれ、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されている多接合型薄膜太陽電池が提供される。

また、本発明によれば、上記薄膜太陽電池を製造するに際し、基板及び／又は第 1 透明導電層及び／又は第 2 透明導電層の表面をエッチングするか、または第 1 透明導電層及び／又は第 2 透明導電層を、その表面に穴が形成されるように成膜することにより、第 1 透明導電層及び第 2 透明導電層の表面に複数の穴を形成する薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

【 0 0 1 5 】



## 【発明の実施の形態】

本発明の多接合型薄膜太陽電池は、少なくとも、基板上に第1透明導電層、非晶質又は結晶質光電変換層、第2透明導電層及び結晶質光電変換層がこの順に積層されて構成される。なお、第2透明導電層及び結晶質光電変換層の上には、さらに第3透明導電層及び結晶質光電変換層、第4透明導電層及び結晶質光電変換層等…が積層されていてもよい。

## 【0016】

本発明の太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、さらに耐熱性を有するもの（例えば、200℃程度）が好ましい。また、スーパーストレート型の太陽電池に使用し得るものが好ましい。例えば、ガラス；ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン（登録商標）等の耐熱性の高分子フィルム；ステンレス鋼（SUS）、アルミニウム板等の金属、セラミック等を単独又は積層構造で用いることができる。なかでも、耐熱性を有し、透明であることが好ましい。これらの基板は、適当な強度及び重量等を備える膜厚、例えば、0.1～30mm程度の膜厚であることが適当である。また、基板の利用態様に応じて、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

## 【0017】

基板は、表面、好ましくは、後述する第1透明導電層側に、複数の穴が形成されていてもよい。また、この穴の表面には凹凸が形成されていてもよい。これらの穴及び凹凸の形状や大きさ等は、後述するように、第1及び／又は第2透明導電層の光電変換層側に穴や凹凸を生じさせることができるように設定することが好ましく、後述する第1及び第2透明導電層の膜厚、材料等に応じて、適宜調整することができる。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状が挙げられ、穴の直径は、200～2000nm程度、穴の深さは50～1200nm程度、凹凸の高低差10～300nm程度が挙げられる。

## 【0018】

穴が形成された基板表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていてもよい。この

場合の凹凸の高低差は10～300nm程度が挙げられる。

上記において、穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、0.05～3程度、好ましくは0.1～2程度が挙げられる。また、別の観点から、穴の個数密度は、0.1～5個/ $\mu\text{m}^2$ 程度、好ましくは0.5～2個/ $\mu\text{m}^2$ 程度が挙げられる。

なお、基板表面に穴又は凹凸等を形成する方法は、後述するように、透明導電層表面に穴又は凹凸等を形成する方法と同様に行うことができる。なかでも、サンドブラスト法による加工が適当である。

#### 【0019】

基板上に形成される第1透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{InO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、ITO等の透明導電材等の単層又は積層層により形成することができる。なかでも、耐プラズマ性が高い $\text{ZnO}$ が好ましい。第1透明導電層は、抵抗率を低減するという観点から、不純物が含有されていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ ions/cm}^3$ が挙げられる。第1透明導電層の膜厚は、0.1nm～2 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。これらは、基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を多接合型薄膜太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

#### 【0020】

第1透明導電層は、後述する光電変換層側の表面に複数の穴が形成されている。また、この穴の表面には、さらに凹凸が形成されていることが好ましい。これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができる数、大きさ、形状、深さ等であれば特に限定されるものではなく、例えば、太陽光スペクトルの中心の波長450～650nm程度の中波長のみならず、さらに長波長（例えば、700～1200nm程度）に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるものが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状が挙げら

れ、穴の直径が200～2000nm程度、穴の深さが50～1200nm程度、凹凸の高低差が10～300nm程度が挙げられる。なお、第1透明導電層の表面に穴及び凹凸の双方を形成する場合には、十分な太陽光の散乱又は反射状態を得ることができ、さらに光電変換効率の高い光吸収特性と欠陥密度の低減を両立させることができるため、より好ましい。

#### 【0021】

穴が形成された第1透明導電層表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていてもよい。この場合の凹凸の高低差は10～300nm程度が挙げられる。

上記において、穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、0.05～3程度、好ましくは0.1～2程度が挙げられる。また、別の観点から、穴の個数密度は、0.1～5個/ $\mu\text{m}^2$ 程度、好ましくは0.5～2個/ $\mu\text{m}^2$ 程度が挙げられる。

#### 【0022】

透明導電層は、基板面に対して配向していることが好ましい。ここで基板面に対して配向しているとは、X線回折における特定面に対する回折ピークが全回折ピークの積分強度の和に対して60%以上、より好ましくは70%以上となることを意味する。これにより、透明導電層におけるエッチング等の処理による面方位依存性の影響がなくなり、透明導電層の光電変換層側の表面に形成される穴や凹凸が均一となり、ひいては薄膜太陽電池の光電変換特性を均一化することができる。また、配向性の向上とともに、エッチング処理後に形成される穴の深さが大きくなり、波長700nm以上の長波長光を効果的に吸収することができる。例えば、酸化亜鉛を透明導電層に用いた場合では、X線回折法で得られる(0001)回折ピークの積分強度が、全回折ピークの積分強度の和に対して70%以上となっていることが、電氣的、光学的特性の上からより好ましい。

#### 【0023】

第1透明導電層の表面に、上記のような複数の穴及び凹凸を形成する方法としては、第1透明導電層の表面をエッチャント等で処理する化学的方法、第1透明導電層の表面にイオンやプラズマ等を照射する物理的方法、さらには、マグネトロンスパッタリング法によって透明導電層を作製する場合の条件を、自然に穴及

び凹凸が発生するように設定する方法、上述したように基板自体にエッチングや機械加工を施すことで、その上に形成される第1透明導電層に穴及び凹凸を発生させる方法等の種々の方法が挙げられる。

#### 【0024】

化学的方法は、エッチャントの種類、濃度又はエッチング時間等を適宜変更することにより、透明導電層の表面形状を容易に制御することができ、好ましい。また、エッチャントで処理する場合、製造コストの低減を考慮すると、エッチャント中に第1透明導電層を浸漬する方法がこのましい。エッチャントとしては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過酸化水素、過塩素酸等の酸溶液の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、塩酸及び酢酸が好ましい、これらの溶液は、例えば、0.05～5重量%程度の濃度で使用する事ができる。特に酢酸のような比較的弱い酸の場合には、0.15～5重量%程度の濃度で使用する事が好ましい。また、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、水酸化ナトリウムが好ましい。これらの溶液は、1～10重量%程度の濃度で使用する事が好ましい。

物理的方法では、例えば、イオンやプラズマの種類、発生方法、運動エネルギー等を制御することで、第1透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる。

#### 【0025】

さらに、成膜条件を制御する方法では、例えば、特許第28620174号公報に記載されているように成膜条件を制御する。これにより、第1透明導電層の結晶粒径及び配向性を制御することができ、第1透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる。

基板に凹凸を形成する方法では、例えば、特開平10-70294号公報に記載のサンドブラスト法が挙げられる。

なお、上記方法は、単独で行ってもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

#### 【0026】

第1 透明導電層上に形成される非晶質又は結晶質光電変換層は、通常、p i n 接合により形成される。ここで、「非晶質」とは、特に注意することがない限り、アモルファスと呼ばれる結晶成分を意味し、「結晶質」とは、特に注意することがない限り、多結晶及び単結晶のほか、いわゆる微結晶又はマイクロクリスタルと呼ばれる結晶成分等の全ての結晶状態を含む。光電変換層のうち、少なくともi 層は全体にわたって結晶質であってもよいが、少なくともi 層が全体にわたって非晶質層であることが好ましい。i 層、特に、非晶質層を構成する材料は、シリコン等の元素半導体、シリコン合金（例えば、炭素が添加された $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 、ゲルマニウムが添加された $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 又はそのほかの不純物等が添加されたシリコン等の合金化されたシリコン）等が挙げられる。

光電変換層を構成するp 層及びn 層は、全体又は部分的に結晶質層であってもよいし、全体が非晶質層であってもよい。これらp 層及びn 層を構成する材料は、結晶質層を構成する材料と同じものを用いることができる。

#### 【 0 0 2 7 】

光電変換層を構成するp 層は、III族元素（例えば、ボロン、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、チタン等）が含有された層である。p 層は、単層であってもよいし、III族元素濃度が異なる又は徐々に変化する積層層により形成されていてもよい。III族元素濃度としては、例えば、0. 0 1 ～ 8 原子%程度が挙げられる。p 層の膜厚は、例えば、1 ～ 2 0 0 n m程度が挙げられる。

p 層は、結晶質層又は非晶質層をp 型の導電性を有するように形成することができる方法であれば、どのような方法によっても形成することができる。非晶質層又は結晶質層を形成する方法としては、代表的にはC V D法が挙げられる。ここでのC V D法としては、常圧C V D、減圧C V D、プラズマC V D、E C R プラズマC V D、高温C V D、低温C V D等のいずれであってもよい。なかでも、R FからV H Fの周波数帯の高周波によるもの、E C R プラズマC V D法、これらの組み合わせ等が好ましい。例えば、プラズマC V D法を利用する場合には、その条件は、周波数1 0 ～ 2 0 0 M H z程度、パワー数W ～ 数k W程度、チャンパー内圧力0. 1 ～ 2 0 Torr程度、基板温度は室温～ 6 0 0 ℃程度等が挙げられる。

## 【0028】

非晶質層又は結晶質層を形成する場合に使用されるシリコン含有ガスとしては、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 等が挙げられる。シリコン含有ガスは、通常、希釈ガスとして、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Xe}$ 等の不活性ガスとともに使用される。なかでも $\text{H}_2$ ガスが好ましい。シリコン含有ガスと希釈ガスとの混合比は、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:1~1:100程度とすることが適当である。なお、ドーピングガスとしては、任意にIII族元素を含有するガス、例えば、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 等を用いてもよい。この場合、シリコン含有ガスとIII族元素を含有するガスとの混合比は、CVD等の成膜装置の大きさ、得ようとするIII族元素濃度等に応じて適宜調整することができ、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:0.001~1:1程度とすることができる。なお、III族元素のドーピングは、上記のようにシリコン層の成膜と同時に行ってもよいが、シリコン層を形成した後、イオン注入、シリコン層の表面処理又は固相拡散等により、行ってもよい。なお、任意に、シリコン含有ガス等にフッ素含有ガスを添加してもよい。フッ素含有ガスとしては、例えば、 $\text{F}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 等が挙げられる。この場合のフッ素含有ガスの使用量は、例えば、水素ガスの0.01~10倍程度が挙げられる。

## 【0029】

i層は、実質的にp型及びn型の導電型を示さない層であるが、光電変換機能を損なわない限り、非常に弱いp型又はn型の導電型を示すものであってもよい。i層は、例えば、プラズマCVD法によって形成することができる。その場合の膜厚は、例えば、0.1~10 $\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。使用ガスとしては、II族元素を含まない以外は、p層と実質的に同様のものを同様に用いることができる。また、成膜条件としては、p層と実質的に同様のものが挙げられる。

## 【0030】

n層は、通常、太陽電池のpin接合に使用されるn層であれば、特に限定されるものではない。ドナーとなる不純物としては、例えば、リン、砒素、アンチモン等が挙げられ、不純物濃度は、 $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度が挙げられる。n層の膜厚は、例えば、10~100nm程度が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

なお、p 層、i 層、n 層は、別々に成膜条件を設定し、それぞれ非晶質成分を含む層又は含まない層等として形成してもよいが、プラズマ C V D 法により、使用ガス流量を変化させながら、任意に他の条件も変化させながら、連続的に形成することが好ましい。これにより、p 層から n 層にわたって堆積の中断を伴わない一体的な層として形成することができる。

## 【 0 0 3 2 】

また、第 1 の透明導電層に隣接する光電変換層のトータルの膜厚は、均一な特性を得るため及びピンホール等によるリークの抑制のために、第 1 透明導電層の穴の表面に形成されている凹凸の平均高低差の 1 倍以上が好ましく、穴による光散乱効果を発現させるために必要な穴の大きさを維持するために、凹凸の平均高低差の 4 倍以下であることが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

第 2 透明導電層としては、第 1 透明導電層のなかから選択することができる。なかでも、透明酸化物からなる層が好ましく、安価にかつ安定した光電変換効率を得ることができるという観点から、酸化亜鉛からなる層がより好ましい。第 2 透明導電層の膜厚は、0. 5 ～ 5 0 n m 程度が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

第 2 透明導電層は、後述する結晶質光電変換層側の表面に複数の穴が形成されている。また、その穴の表面にはさらに凹凸が形成されていてもよい。これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができるとともに、この上に積層する結晶質光電変換層の欠陥密度低減に適した数、大きさ、形状、深さ等であれば、特に限定されない。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等の形状又はこれらの複合形状が挙げられ、穴の直径が 2 0 0 ～ 2 0 0 0 n m 程度、好ましくは 4 0 0 ～ 1 2 0 0 n m 程度、穴の深さが 5 0 ～ 1 2 0 0 n m 程度、好ましくは 1 0 0 ～ 8 0 0 n m 程度、凹凸の高低差が 1 0 ～ 3 0 0 n m 程度、好ましくは 2 0 ～ 2 0 0 n m 程度が挙げられる。穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、0. 0 5 ～ 3 程度、好ましくは 0. 1 ～ 2 程度が挙げら

れる。また、別の観点から、穴の個数密度は、 $0.1 \sim 5$  個/ $\mu\text{m}^2$  程度、好ましくは  $0.5 \sim 2$  個/ $\mu\text{m}^2$  程度が挙げられる。なお、結晶質光電変換層中に欠陥を発生させないためには、第 2 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差は、第 1 透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差よりも小さく、凹凸の間隔に対する凹凸の大きさの比率は  $0.1 \sim 1$  程度が好ましい。

#### 【0035】

さらに、良好な光散乱又は反射状態を生じさせるためには、穴が形成された第 2 透明導電層表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていてもよい。この場合の凹凸の高低差は  $10 \sim 300$  nm 程度、好ましくは  $20 \sim 200$  nm 程度が挙げられる。また、凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率又は穴の個数密度は上記と同程度が挙げられる。

これにより、結晶質光電変換層に入射する太陽光に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができる。また、光散乱効果は、凹凸形状により効果の大小はあるが、効果の発生を制限されるものではない。

なお、第 2 透明導電層の第 1 透明導電層側の表面には第 1 透明導電層の表面形状の影響を受けた穴及び凹凸が存在しているが、第 1 透明導電層と同様にして、第 2 透明導電層の形成条件を選択することで表面形状を変化させることにより、上述したように結晶質光電変換層に適した形状の穴及び凹凸を形成することができる。

#### 【0036】

第 2 透明導電層上に形成される結晶質光電変換層としては、通常、p i n 接合により形成される。この場合の結晶質光電変換層とは、少なくとも i 層が全体的に又は部分的に結晶質を含んでいればよい。結晶質である以外は、非晶質光電変換層と実質的に同様の材料、膜厚等で、上記シリコン光電変換層を形成する方法と同様の方法又は準じた方法によって形成することができる。

#### 【0037】

結晶質シリコン光電変換層のトータルの膜厚は、均一な特性を得るため及びピンホール等によるリークの抑制のために、第 2 透明導電層の穴の表面に形成されている凹凸の平均高低差と同等以上が好ましく、穴による光散乱効果を発現させ



るために必要な穴の大きさを維持するために、凹凸の平均高低差の 1 0 倍以下であることが適当である。具体的には 0. 2 ~ 1 0  $\mu$  m 程度が挙げられる。

また、結晶質シリコン光電変換層は、i 層が (2 2 0) X 線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と (1 1 1) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  が 5 以上であることが好ましい。

#### 【0038】

本発明の薄膜太陽電池は、基板側から光を入射させるスーパーストレート型及び光電変換層側から光を入射させるサブストレート型のいずれであってもよいが、好ましい態様としては、透明基板上に、透明電極、非晶質シリコン層、透明導電層及び結晶質シリコン層がこの順に 1 組又は並列あるいは直列に複数組形成され、さらに結晶質シリコン層上に導電層が形成され、基板側から光が入射される構造であることが好ましい。なお、ここでの導電層は、透明導電層のほか、通常一般に電極材料として使用できる導電材からなるものであればよい。また、基板及び p 層、i 層、n 層の間に、任意にバッファ層、中間層、導電層、絶縁層、保護層等の 1 以上をさらに備えていてもよい。また、このような多接合型薄膜太陽電池が、複数個又は他の構造の薄膜太陽電池と組み合わせられて太陽電池モジュールを構成してもよい。

#### 【0039】

なお、本発明の多接合型薄膜太陽電池において、第 3 透明導電層及び光電変換層、第 4 透明導電層及び光電変換層…が形成されている場合には、第 3 透明導電層等は、第 1 及び第 2 透明導電層と実質的に同様とすることができ、第 3 透明導電層等は、すべての表面に穴及び凹凸を有していてもよいが、特定の透明導電層にのみ穴及び凹凸が形成されていてもよい。第 3 光電変換層等は、結晶質又は非晶質のいずれの光電変換層でもよいが、結晶質光電変換層であることが好ましく、実質的に上記光電変換層と同様とすることができる。

以下、本発明の多接合型薄膜太陽電池の実施例を詳細に説明する。

#### 【0040】

##### 実施例 1

この実施例におけるスーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池を図 1 に示

す。この薄膜太陽電池は、ガラス板 1 1 a とその上に形成された第 1 透明導電層 1 1 b からなる薄膜太陽電池用基板 1 1 上に、非晶質シリコン光電変換層 1 2、第 2 透明導電層 1 3、結晶質シリコン光電変換層 1 4、裏面反射層 1 5、裏面電極 1 6 がこの順に積層されてなる。第 1 透明導電層 1 1 b 上及び第 2 透明導電層 1 3 上には、概略球形のガラス板 1 1 a には至らない穴が多数形成されている。また、非晶質シリコン光電変換層 1 2 は、p 型非晶質シリコン層 1 2 a、i 型非晶質シリコン層 1 2 b 及び n 型非晶質シリコン層 1 2 c からなり、結晶質シリコン光電変換層 1 4 は、p 型結晶質シリコン層 1 4 a、i 型結晶質シリコン層 1 4 b 及び n 型結晶質シリコン層 1 4 c からなる。

## 【 0 0 4 1 】

このような多接合型薄膜太陽電池は、以下のように形成することができる。

まず、表面が平滑なガラス板 1 1 a 上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度 1 5 0 °C、成膜圧力 0. 3 Torr の条件下で、第 1 透明導電層 1 1 b として酸化亜鉛を厚さ 1 2 0 0 n m となるように形成し、薄膜太陽電池用基板 1 1 とした。第 1 透明導電層 1 1 b には  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度のガリウムが含有されている。この結果、得られた第 1 透明導電層 1 1 b のシート抵抗は  $6 \Omega / \square$  であり、波長 8 0 0 n m の光に対する透過率は 8 0 % であった。また、第 1 透明導電層 1 1 b に対して X 線回折を行ったところ、( 0 0 0 1 ) 回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して 7 5 % であった。

## 【 0 0 4 2 】

続いて、第 1 透明導電層 1 1 b 表面のエッチングを行った。基板 1 1 を液温 2 5 °C の 1 重量 % 酢酸水溶液に 2 0 0 秒間浸した後、基板 1 1 表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の第 1 透明導電層 1 1 b の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ガラス板 1 1 a には至らない、表面での直径が 2 0 0 ~ 1 6 0 0 n m 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。

この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を観察した。原子間力顕微鏡により測定した透明導電層 1 1 b の表面形状の概略を図 2 に示す。

図 2 において、透明導電層 1 1 b の表面に形成された穴の 1 つの深さ 2 1 は 8

0 ~ 1 0 0 0 n m 程度に分布しており、穴の直径 2 2 に対する穴の深さ 2 1 の比率はおおよそ 0. 1 ~ 1 の範囲であった。さらに前記穴の表面には凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ（凹凸の高低差）2 3 は 1 0 ~ 3 0 0 n m 程度に分布しており、凹凸の間隔 2 4 は 1 0 0 ~ 9 0 0 n m 程度であった。この凹凸間隔 2 4 に対する凹凸大きさ 2 3 の比率はおおよそ 0. 1 ~ 1 の範囲であった。また、穴表面以外の部分に形成されている凹凸の大きさは 2 0 n m 以下であった。

#### 【 0 0 4 3 】

このようにして得られた基板 1 1 上に、高周波プラズマ C V D 装置を用いて、高周波プラズマ C V D 法により、厚さ 2 0 n m の p 型非晶質シリコン層 1 2 a、厚さ 3 0 0 n m の i 型非晶質シリコン層 1 2 b、厚さ 3 0 n m の n 型非晶質シリコン層 1 2 c を順に積層することで、非晶質シリコン光電変換層 1 2 を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において 2 0 0 ° C とした。

p 型非晶質シリコン層 1 2 a 形成時には、S i H<sub>4</sub> ガスを流量比で 5 倍の H<sub>2</sub> ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガスを S i H<sub>4</sub> ガス流量に対して 0. 0 1 % 添加して成膜した。また、i 型非晶質シリコン層 1 2 b は、p 型非晶質シリコン層 1 2 a と同様の原料ガスを、n 型非晶質シリコン層 1 2 c は、さらに P H<sub>3</sub> ガスを S i H<sub>4</sub> ガス流量に対して 0. 0 1 % 添加して用いた。

#### 【 0 0 4 4 】

プラズマ C V D 装置から得られた基板 1 1 を一旦取り出し、再度マグネトロンスパッタリング法により第 2 透明導電層 1 3 として、膜厚は 5 n m の酸化亜鉛を第 1 透明導電層 1 1 b と同じ条件で成膜した。

得られた第 2 透明導電層 1 3 の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が 2 0 0 ~ 1 4 0 0 n m 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により第 2 透明導電層 1 3 の表面形状を測定した。第 2 透明導電層 1 3 の表面の穴の深さは 8 0 ~ 1 0 0 0 n m 程度に分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率はおおよそ 0. 1 ~ 1 の範囲であった。さらに穴の表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは第 1 透明導電層表面に形成された凹凸より小

さく、10～240 nm 程度に分布しており、凹凸の間隔は100～900 nm 程度であった。また、穴表面以外の部分に形成されている凹凸の大きさは10 nm 以下であった。この凹凸間隔24に対する凹凸大きさ23の比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。第2透明導電層13の表面形状を表1に示す。

## 【0045】

再び高周波プラズマCVD法により、第2透明導電層13上に厚さ20 nm の p 型結晶質シリコン層14a、厚さ2  $\mu$  m の i 型結晶質シリコン層14b、厚さ30 nm の n 型結晶質シリコン層14cを順に積層することで、結晶質シリコン光電変換層14を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。p 型結晶質シリコン層14a形成時には、SiH<sub>4</sub>ガスを流量比で50倍のH<sub>2</sub>ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらにB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスをSiH<sub>4</sub>ガス流量に対して0.01%添加して成膜することにより、シリコン層を十分に結晶化させた。また、i 型結晶質シリコン層14bは、p 型結晶質シリコン層14aと同様の原料ガスを、n 型結晶質シリコン層14cは、さらにPH<sub>3</sub>ガスをSiH<sub>4</sub>ガス流量に対して0.01%添加して用いた。

## 【0046】

プラズマCVD装置から取り出した後、得られた光電変換層14に対してX線回折法を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は3であった。ここで、実際に得られたX線回折ピークは、結晶質シリコン光電変換層中のi 型結晶質シリコン層単体の情報ではないが、i 型結晶質シリコン層に比べてp 型結晶質シリコン層及びn 型結晶質シリコン層の膜厚は非常に薄いので、i 型結晶質シリコン層の結晶配向性を反映しているものとして差し支えない。また、結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に示す。

## 【0047】

その後、マグネトロンスパッタリング法により裏面反射層15として酸化亜鉛を厚さ50 nm、電子ビーム蒸着法により裏面電極16として銀を厚さ500 nm で形成し、ガラス板11a側から光を入射するスーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池を完成した。

得られた多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。

【0048】

## 実施例2

第1透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を280秒とした以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

実施例1と同様にして非晶質シリコン光電変換層12、第2透明導電層13を形成した後、結晶質シリコン光電変換層14を形成する前に、第2透明導電層13の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が400～1400nm程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。個数密度は1個/ $\mu\text{m}^2$ 程度であった。

【0049】

実施例1と同様にして、この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。第2透明導電層13の表面形状を図3に示す。

穴の深さ31は100～700nm程度の分布を有しており、穴の平均直径32に対する穴の平均深さ31の比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。

また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ33（凹凸の高低差）は20～200nm程度の分布を有していた（穴以外の表面：20から40nm程度）。また、凹凸の間隔34は200～800nm程度であった。この凹凸間隔34に対する凹凸大きさ33の比率はおおよそ0.1～1の範囲であった。

実施例1の場合と比較して、第1透明導電層11bのエッチング時間を長くすることにより、第1透明導電層11b表面に形成される穴及び凹凸の形状がより均一化されたため、第2透明導電層13表面の穴及び凹凸の形状もより均一化されているものと考えられる。

【0050】

さらに、結晶質シリコン光電変換層14を形成した後にX線回折法を行ったと

ころ、(2 2 0) X線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と (1 1 1) X線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  は 3 であり、実施例 1 と同等であった。

第 2 透明導電層 1 3 の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性を表 1 に、この多接合型薄膜太陽電池の AM 1. 5 (1 0 0 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流－電圧特性を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 1 】

##### 実施例 3

i 型結晶質シリコン層 1 4 b 形成の際に、SiH<sub>4</sub> ガスを流量比で 3 0 倍の H<sub>2</sub> ガスにより希釈したものを原料とすること以外は、実施例 2 と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層 1 4 形成後に X線回折法を行ったところ、(2 2 0) X線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と (1 1 1) X線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}/I_{111}$  は 5. 5 であった。

第 2 透明導電層 1 3 の表面形状及び結晶質シリコン光電変換層 1 4 の配向性について表 1 に、この多接合型薄膜太陽電池の AM 1. 5 (1 0 0 mW/cm<sup>2</sup>) 照射条件下における電流－電圧特性を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 2 】

##### 比較例 1

従来技術を用いた例として、表面が平滑なガラス板 (1 1 a に相当する) 上に形成する第 1 透明導電層として、常圧 CVD 法により形成した酸化錫と、さらにその上にマグネトロンスパッタリング法により形成した酸化亜鉛を被覆したものを、エッチングを行わないこと以外は実施例 1 と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

#### 【 0 0 5 3 】

酸化錫は、特許第 2 8 6 2 1 7 4 号公報に開示されている方法に従い作製した。すなわち、表面に酸化ケイ素膜が形成されているガラス板を 6 0 0 ℃ に加熱し、SnCl<sub>4</sub>、水、メタノール、フッ酸を N<sub>2</sub> ガスで希釈したものを表面に吹き付けることにより、凹凸の平均高さが 1 5 0 nm、平均間隔が 1 8 0 nm である表面凹凸形状を有する酸化錫を作製した。この酸化錫の平均膜厚は 6 0 0 nm、シ

ート抵抗は $10\ \Omega/\square$ 、波長 $800\text{ nm}$ の光に対する透過率は $78\%$ であった。  
 なお、酸化亜鉛は結晶質シリコン層形成中に生じる水素プラズマによる酸化錫の還元反応を防止するために設けられており、厚さは $30\text{ nm}$ と薄いので、酸化錫表面の凹凸形状にはほとんど影響を与えない。

## 【0054】

実施例1と同様にして非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層を形成した後、結晶質シリコン光電変換層14を形成する前に、表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、凹凸の平均高さが $100\text{ nm}$ 、平均間隔が $150\text{ nm}$ となっており、凹凸の間隔に対する凹凸の高低差は約 $0.5\sim 2$ の範囲であり、実施例1又は2の場合に見られる概略円形の穴は見られなかった。

## 【0055】

さらに、結晶質シリコン光電変換層14を形成した後、X線回折法を行ったところ、 $(220)$  X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と $(111)$  X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ は $1.5$ であった。

第2透明導電層13の表面形状及び結晶質シリコン光電変換層の配向性について表1に、この多接合型薄膜太陽電池の $AM1.5$  ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。

## 【0056】

## 比較例2

透明導電層11b表面のエッチングの差異に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を $80$ 秒に変化させた以外は、実施例8と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

第2透明導電層13の表面形状及び結晶質シリコン光電反感層14の配向性を表1に、この多接合型薄膜太陽電池の $AM1.5$  ( $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。

## 【0057】

## 比較例3及び4

i型非晶質シリコン層12bの膜厚を $100\text{ nm}$ および $500\text{ nm}$ にすること以外は実施例1と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

第 2 透明導電層 1 3 の表面形状および結晶質シリコン光電変換層 1 4 の配向性について表 1 に、この多接合型薄膜太陽電池の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表 2 に示す。

【0058】

#### 実施例 4

第 2 透明導電層として第 1 透明導電層 1 1 b と異なる条件で、設定膜厚 30 nm 積層する以外は実施例 1 と同様にして薄膜太陽電池を作成した。

第 2 透明導電層の成膜条件は、実施例 1 の成膜条件と異なり、成膜圧力を 3 m Torr とした。この製膜条件でガラス基板上に製膜を行った透明導電層に対して X 線回折法を行ったところ、ランダム配向であった。

実施例 1 と同様にして非晶質シリコン光電変換層 1 2、第 2 透明導電層 1 3 を形成した後、結晶質シリコン光電変換層 1 4 を形成する前に、第 2 透明導電層 1 3 の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。

【0059】

その結果、実施例 1 と異なり、第 2 透明導電層 1 3 上全面に凹凸が形成されており、凹凸高さは 20～280 nm 程度の分布（穴以外の表面：20～50 nm）を有していた。これはランダム配向条件で形成した透明導電層が縞状に成長したために凹凸が全面に形成されたものと考えられる。

第 2 透明導電層 1 3 の表面形状および結晶質シリコン光電変換層 1 4 の配向性を表 1 に、この多接合型薄膜太陽電池の AM1.5 ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表 2 に示す。

【0060】

#### 実施例 5

図 4 に示したように、表面が平滑なガラス板の代わりに、表面形状を加工したガラス基板 1 1 a を用いた薄膜太陽電池用基板 1 1 を形成し、さらに、その上に膜厚 1000 nm の透明導電層 1 1 b を形成した基板 1 1 を用いる以外、実施例 1 と同様に多接合型薄膜太陽電池を作製した。

ガラス板 1 1 a の表面を、アルミナ製の平均粒径 1  $\mu\text{m}$  の砥粒を用いてサンドブラスト処理することにより加工した。サンドブラスト処理条件は、噴射圧力を



3 ~ 4 k g / c m<sup>2</sup>程度、噴射距離を 8 c m 程度に設定し、噴射角度を 9 0 ° 、加工用の台の速度を 2 5 m m / 分、噴射量を 5 0 g / 分程度に設定した。

その後、実施例 1 と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

#### 【 0 0 6 1 】

実施例 1 と同様にして非晶質シリコン光電変換層 1 2、第 2 透明導電層 1 3 を形成した後、結晶質シリコン光電変換層 1 4 を形成する前に、第 2 透明導電層 1 3 の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が 4 0 0 ~ 1 0 0 0 n m 程度の概略円形の穴が、個数密度 1 個 /  $\mu$  m<sup>2</sup> 程度で形成されていることが分かった。

穴の深さは 1 0 0 ~ 7 0 0 n m 程度の分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率は、約 0. 1 ~ 1 の範囲であった。また、穴の表面および穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは 3 0 ~ 1 2 0 n m 程度に分布しており、凹凸の間隔は 1 0 0 ~ 4 0 0 n m 程度の分布を有していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約 0. 1 ~ 1 の範囲であった。

第 2 透明導電層 1 3 の表面形状および結晶質シリコン光電変換層 1 4 の配向性を表 1 に、この多接合型薄膜太陽電池の AM 1. 5 ( 1 0 0 m W / c m<sup>2</sup> ) 照射条件下における電流 - 電圧特性を表 2 に示す。

#### 【 0 0 6 2 】

##### 比較例 5

ガラス板 1 1 a 表面の加工条件以外は実施例 5 と同様にして多接合型薄膜太陽電池を作製した。

ガラス板 1 1 a の表面形状の加工はアルミナ製の平均粒径 2 0  $\mu$  m の砥粒を用いてサンドブラスト処理を行うことで行った。サンドブラスト処理条件は、噴射圧力を 3 ~ 4 k g / c m<sup>2</sup> 程度、噴射距離を 8 c m 程度に設定し、噴射角度を 9 0 ° 、加工用の台の速度を 2 5 0 m m / 分、噴射量を 5 0 g / 分程度に設定した。

実施例 1 と同様にして非晶質シリコン光電変換層 1 2、第 2 透明導電層 1 3 を形成した後、結晶質シリコン光電変換層 1 4 の形成前に、第 2 透明導電層 1 3 の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が 8 0 0 ~ 3 0 0

0 nm程度の概略円形の穴が、個数密度0.3個/ $\mu\text{m}^2$ 程度で形成されていることが分かった。

## 【0063】

穴の深さ31は700～2000 nm程度に分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率は、約0.5～2の範囲であった。

また、穴の表面および穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは150～500 nm程度に分布しており、凹凸の間隔は200～800 nm程度の分布を有していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約0.5～2の範囲であった。

第2透明導電層13の表面形状および結晶質シリコン光電変換層14の配向性について表1に、この多接合型薄膜太陽電池のAM1.5 (100 mW/ $\text{cm}^2$ ) 照射条件下における電流－電圧特性を表2に示す。

## 【0064】

【表 1】

	エッチング 時間(秒) その他 形成条件	第2透明導電層の表面形状				結晶質シリコン 光電変換層 の配向性 $I_{220}/I_{111}$
		穴の 直径 (nm)	穴の 深さ (nm)	穴表面の 凹凸大きさ (nm)	穴以外の 凹凸大きさ (nm)	
実施例1	200	200~ 1400	80~ 1000	10~280 平均120	<10	3
実施例2	280	400~ 1400	100~ 700	10~200 平均150	20~40	3
実施例3	280	400~ 1400	100~ 700	10~200 平均150	20~40	5.5
実施例4	200 酸化亜鉛を2 層積層	200~ 1400	80~ 1000	20~280 平均130	20~50	3
実施例5	—	400~ 1000	100~ 700	30~120 平均80	30~120	3
比較例1	酸化錫上に酸 化亜鉛を被覆	~		平均100	—	1.5
比較例2	80	50~ 200	10~ 100	<10	<10	3
比較例3	200 i型非晶質層 100nm	200~ 1400	80~ 1000	10~280 平均120	<10	3
比較例4	200 i型非晶質層 500nm	200~ 1400	80~ 1000	10~280 平均100	<10	3
比較例5	—	800~ 3000	700~ 2000	150~500 平均350	150~500	1.4

【 0 0 6 5 】

【表 2】

	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	12.8	1.205	0.695	10.72
実施例2	13.6	1.204	0.694	11.36
実施例3	13.8	1.226	0.712	12.05
実施例4	13.9	1.205	0.695	11.64
実施例5	13.4	1.202	0.692	11.15
比較例1	13.0	1.088	0.656	9.28
比較例2	10.7	1.205	0.698	9.00
比較例3	12.9	0.987	0.584	7.37
比較例4	11.4	1.202	0.692	9.48
比較例5	13.3	1.093	0.645	9.38

【 0 0 6 6 】

以下に実施例を表1、表2を用いて詳細に説明する。表1にはエッチング時間等基板の形成条件、第2透明導電層の表面形状および結晶質シリコン光電変換層の配向性を、表2には多接合型薄膜太陽電池の電流－電圧特性を示している。

#### 【0067】

実施例1～2と従来の基板を用いた比較例1における第2透明導電層の表面形状を比較すると、比較例1では第2透明導電層上に平均100nmの凹凸が形成されているのに対し、実施例1～2では比較例1の凹凸と比べて大きく、かつ、深さより直径が大きい穴が形成され、さらにこれらの穴の表面に穴より小さな凹凸が形成されている。このように表面形状の異なる第2透明導電層上に結晶質シリコン光電変換層を積層して形成した多接合型薄膜太陽電池の特性が表2に示されている。実施例1～2および比較例1における多接合型薄膜太陽電池の電流－電圧特性を比較すると、比較例1では開放電圧が実施例1～2に比べて低く、結晶質シリコン光電変換層の配向性も低下していることから、比較例1の第2透明導電層の表面形状ではその上に形成する結晶質シリコン光電変換層の配向性が低下し、欠陥が導入されてしまうものと考えられる。

#### 【0068】

また、実施例1～2は開放電圧が比較例1より高いだけでなく、短絡電流も比較例1と同等以上であることから、実施例1～2の表面構造を持つ第2透明導電層上に結晶質シリコン光電変換層を形成することで、光閉込効果と反射率の低減を維持しつつ、基板の凹凸による結晶質シリコン光電変換層への欠陥密度の導入防止することが可能になっている。

#### 【0069】

さらに、実施例2では実施例1よりも短絡電流が高くなっている。実施例1と実施例2を比較すると穴の直径、深さおよび穴表面の凹凸の大きさがあまり変化していないことから、実施例2において穴表面以外にも10nm以上の凹凸が形成されていることが原因で高い光閉込効果が発生しているものと考えられる。

#### 【0070】

実施例3では結晶質シリコン光電変換層の配向性 $I_{220}/I_{111}$ が5.5の多接合型薄膜太陽電池を形成した。この太陽電池は実施例1～2における結晶質シリコ

ン光電変換層の配向性 $I_{220}/I_{111}$ が3である多接合型薄膜太陽電池より高い開放電圧および形状因子を示している。このことから結晶質シリコン光電変換層の配向性 $I_{220}/I_{111}$ が5以上であることが好ましいと考えられる。

#### 【 0 0 7 1 】

また、比較例2および比較例5に第2透明導電層表面の穴の直径、深さおよび凹凸大きさが実施例1～2と比べて小さい場合と大きい場合について示している。比較例2では穴および凹凸が小さすぎるために光閉込効果が発生せず短絡電流が低下し、比較例5では開放電圧および形状因子だけでなく、結晶質シリコン光電変換層の配向性も低下していることから、穴の直径、深さおよび凹凸が大きすぎるために結晶質シリコン光電変換層に欠陥が導入され、開放電圧および形状因子が低下しているものと考えられる。

#### 【 0 0 7 2 】

したがって多接合型薄膜太陽電池の結晶質シリコン光電変換層に、欠陥密度の低減と高い光閉じ込め効果とを両立させるのに適した穴の直径、深さおよび凹凸大きさが存在し、穴の直径が200nm以上、2000nm以下の範囲にあり、穴の深さが50nm以上、1200nm以下の範囲に、穴の表面および穴以外の表面にある凹凸大きさが10nm以上300nm以下の範囲にあることが好ましいと考えられる。

ここまで第2透明導電層の表面形状について言及したが、第1透明導電層上には非晶質シリコン光電変換層が形成されるため、凹凸により光電変換層に欠陥が導入されることはなく、第1透明導電層の表面には第2透明導電層より大きな凹凸を形成して光閉じ込め効果をより増大させることが可能である。

#### 【 0 0 7 3 】

一方、比較例3～4においてi型非晶質シリコン層の膜厚を100nmから500nmに厚くすることで穴表面の凹凸が小さくなっていることから、本実施例の非晶質シリコン光電変換層の製膜条件では第1透明導電層上に非晶質シリコン光電変換層を積層することで、第2透明導電層表面の凹凸が第1透明導電層の凹凸より小さくなると考えられる。

#### 【 0 0 7 4 】

したがって、本明細書における全ての実施例において第2透明導電層の凹凸は第1透明導電層の凹凸より小さく、結晶質シリコン光電変換層の欠陥密度の低減と高い光閉込効果を両立させるに適した構造になっている。

さらに、非晶質シリコン光電変換層の膜厚についても適切な範囲が存在する。実施例1および比較例3～4において非晶質シリコン光電変換層の膜厚の異なる多接合型薄膜太陽電池が形成されている。比較例3においては、短絡電流の値はほとんど変化していないが、開放電圧および形状因子の値が減少していることから、非晶質シリコン光電変換層が薄すぎるために、ピンホール等の欠陥が発生し、短絡を生じていると考えられる。また、比較例4においては、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が減少していることから、非晶質シリコン光電変換層が厚すぎるために、第2透明酸化物層表面の構造が光閉込効果を発するには不十分なものとなっていると考えられる。したがって、第1透明導電層の凹凸高さに対して適切な非晶質シリコン光電変換層の膜厚が存在し、非晶質シリコン光電変換層の膜厚は第1透明導電層の凹凸の平均高低差の1倍以上4倍以下であることが好ましいと考えられる。

#### 【0075】

また、実施例4、実施例5ではそれぞれ第2透明導電層の形成条件の制御、ガラス基板のサンドブラスト加工により実施例2と同等の穴および凹凸を表面に持つ第1透明導電層および第2透明導電層を形成し、実施例2と同等の電流－電圧特性持つ多接合型薄膜太陽電池を形成している。このことから、高い光電変換効率を示す多接合型薄膜太陽電池の形成には透明導電層の表面形状が重要であり、穴および凹凸の形成方法は実施例1～3における透明導電層のエッチングに限られるものではなく、透明導電層の形成条件の制御やガラス基板のサンドブラスト加工およびそれらの組み合わせ等が有効であると考えられる。

#### 【0076】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、透明基板上に、第1透明導電層、非晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層および結晶質シリコン光電変換層がこの順に形成され、前記第1透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側および前記第2透明導電層の結晶質シ

リコン光電変換層側の表面に複数の穴が形成され、該穴の表面に凹凸が形成されているため、非晶質シリコンおよび結晶質シリコンの光吸収特性に適した太陽光の散乱また反射状態生じさせることができ、光閉込効果による光吸収量の増大と結晶質シリコン層中の欠陥密度との両立が可能になり、高い光電変換効率を有した多接合型薄膜太陽電池を得ることができる。

## 【 0 0 7 7 】

特に、第2透明導電層に形成された穴表面の凹凸の高低差が、第1透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸の高低差が、第1透明導電層表面に形成された穴表面の凹凸高低差よりも小さい場合には、より欠陥の少ない結晶質シリコンからなる光電変換層を得ることができる。

## 【 0 0 7 8 】

また、第2透明導電層表面に形成された穴の直径は200nm以上、2000nm以下の範囲にあり、該穴の深さは50nm以上、1200nm以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差は10nm以上、200nm以下の範囲にある場合には、太陽光スペクトル中心波長である450～650nm領域の中波長光だけ出なく、さらに長い波長を有する光に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができる。

## 【 0 0 7 9 】

さらに、穴が形成された第2透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が10nm以上、300nm以上の範囲にある場合には、光閉じ込め効果をより強力に発揮させることができる。

## 【 0 0 8 0 】

また、第2透明導電層が、酸化亜鉛を含有する場合には、安価に、かつ、高い変換効率を安定して得ることができるとともに、非晶質シリコンからなる光電変換層と結晶質シリコンからなる光電変換層との逆接合部分でのさらなる光の散乱や反射を利用することができる。

## 【 0 0 8 1 】

さらに、非晶質シリコン光電変換層が、第1透明導電層の穴表面の凹凸の平均高低差の1倍以上、4倍以下である場合には、均一な特性を得ることができると

ともに、ピンホール等によるリークを抑制することができる。

また、結晶質シリコン光電変換層の(220) X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}/I_{111}$ が5以上である場合には、非常に欠陥の少ない光電変換層を得ることができ、より高い光電変換効率の薄膜太陽電池を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の多接合型薄膜太陽電池（実施例1）の一実施例を示す要部の概略断面図である。

##### 【図2】

図1における透明導電層の表面形状を説明するための模式図である。

##### 【図3】

本発明の多接合型薄膜太陽電池（実施例2）における透明導電層の表面形状を説明するための模式図である。

##### 【図4】

本発明の多接合型薄膜太陽電池（実施例5）を示す要部の概略断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 1 …基板
- 1 1 a …ガラス板
- 1 1 b …第1透明導電層
- 1 2 …非晶質シリコン光電変換層
- 1 2 a …p型非晶質シリコン層
- 1 2 b …i型非晶質シリコン層
- 1 2 c …n型非晶質シリコン層
- 1 3 …第2透明導電層
- 1 4 …結晶質シリコン光電変換層
- 1 4 a …p型結晶質シリコン層
- 1 4 b …i型結晶質シリコン層
- 1 4 c …n型結晶質シリコン層



1 5 …裏面反射層

1 6 …裏面電極

2 1、3 1 …穴の深さ

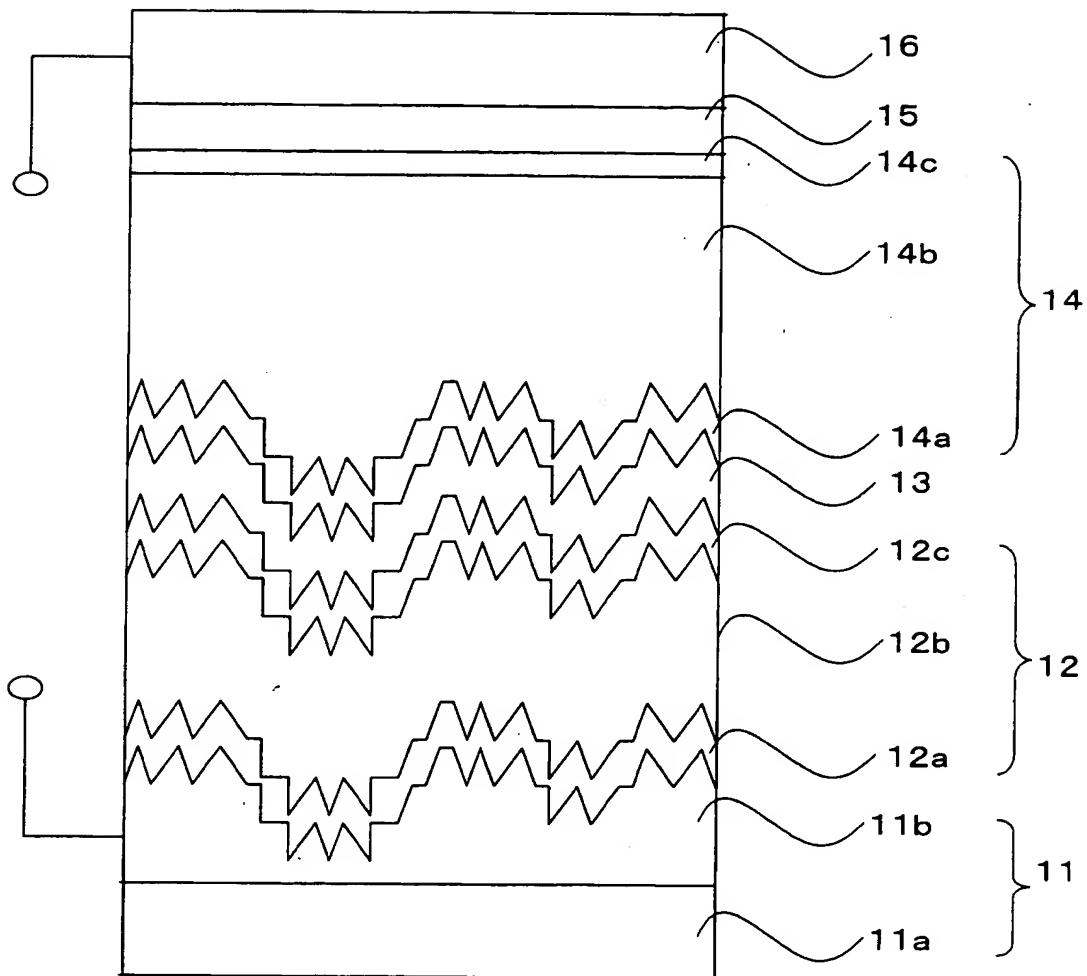
2 2、3 2 …穴の直径

2 3、3 3 …凹凸の高低差

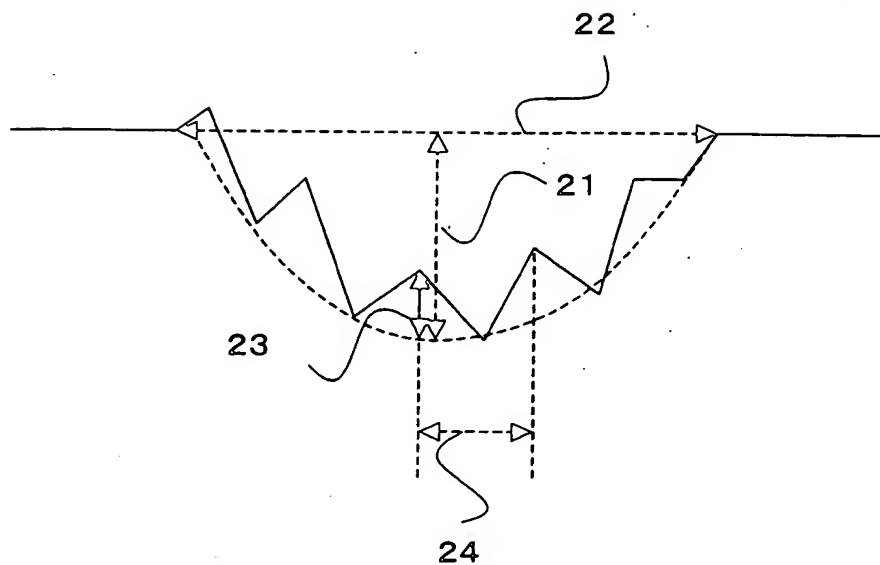
2 4、3 4 …凹凸の間隔

【書類名】 図面

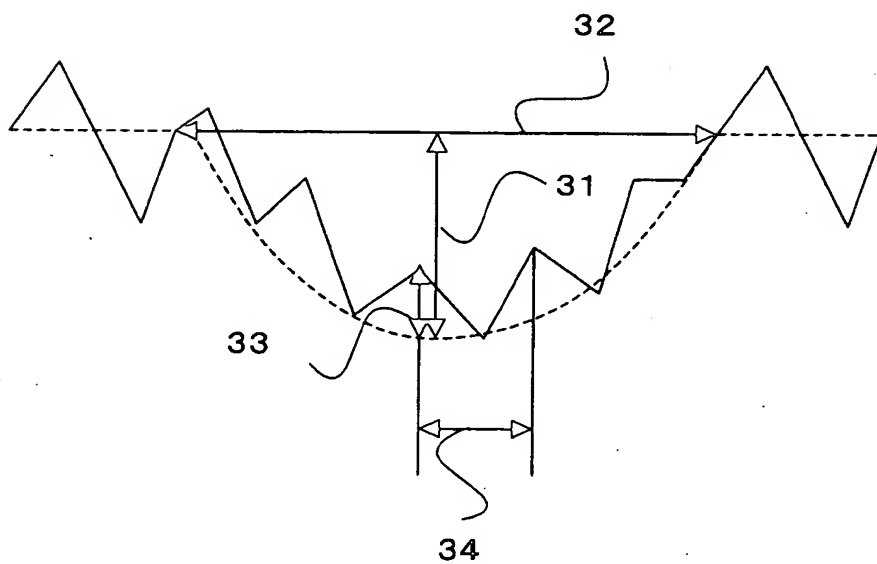
【図 1】



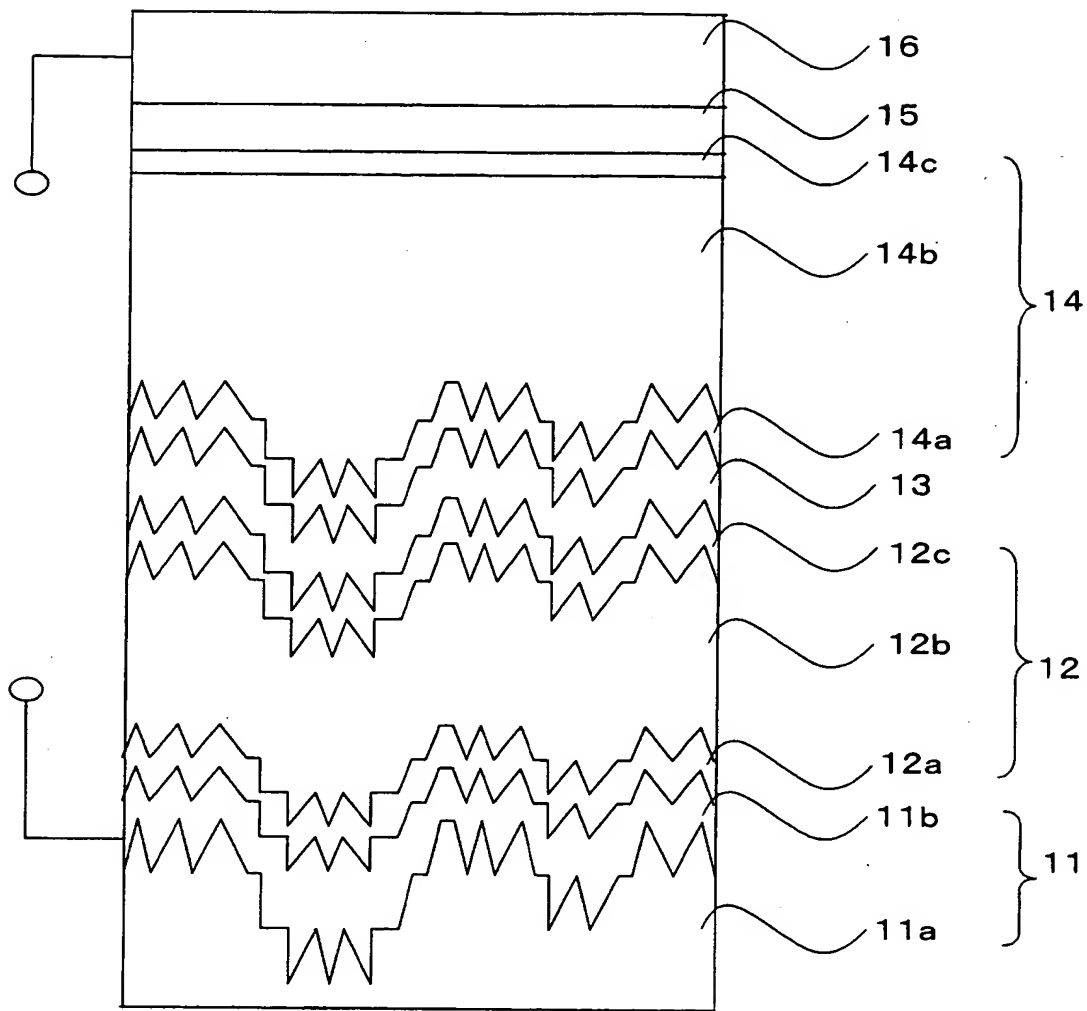
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた結晶質半導体層を有する高効率な多接合型薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 基板上に、少なくとも第1透明導電層、非晶質又は結晶質シリコン光電変換層、第2透明導電層及び結晶質シリコン光電変換層がこの順に積層されて構成され、前記第1透明導電層の非晶質シリコン光電変換層側の表面が、その表面に凹凸を有する複数の穴が形成され、かつ前記第2透明導電層の結晶質シリコン光電変換層側の表面が、その表面に凹凸を有する複数の穴が形成されている多接合型薄膜太陽電池。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社